Figur 9. Entschuppter Oberflügel.
„ 10. Entschuppter Unterflügel.
„ 11. Ein Blatt von *Lonicera tatarica.*
„ 12. Ein Cocon.

Über die natürliche Familie der Ericineae.

Von dem w. M., **Prof. F. Rochleder.**

Ich habe vor einiger Zeit der k. Akademie die Resultate der Untersuchungen mehrerer Pflanzen aus der Familie der Rubiaceae vorgelegt. Diese Untersuchungen wurden über mehrere Familien ausgedehnt und in den folgenden Zeilen die Ergebnisse der Untersuchung mehrerer einheimischen Pflanzen aus der Familie der Ericineae niedergelegt. Die Herren Schwarz, Kawalier und Dr. Willigk haben die betreffenden Arbeiten in meinem Laboratorium mit Fleiss und Genauigkeit durchgeführt. Ich lasse die Einzeluntersuchungen hier folgen, und werde am Schlusse eine Übersicht der Resultate folgen lassen.

Über die Calluna vulgaris *(Erica vulgaris).*

Von Fr. Rochleder.

Die ganzen Pflanzen, mit Ausnahme der Wurzel, wurden zerschnitten und mit Weingeist ausgekocht. Die dunkelgrüne Flüssigkeit wurde in einen Destillirapparat gebracht, und der Weingeist im Wasserbade abgezogen. Der Rückstand wurde mit Wasser gemischt und auf ein Filter gebracht. Auf dem Filter bleibt eine grüne Masse aus Wachs, Fett und Chlorophyll bestehend, zurück; die filtrirte Flüssigkeit ist gelb gefärbt, und enthält hauptsächlich eine eigenthümliche, Eisenoxydsalze grünfärbende Gerbsäure, die ich mit dem Namen Callutannsäure bezeichnen will.

Callutannsäure.

Die erwähnte wässerige, gelbe Flüssigkeit gibt, mit Bleizuckerlösung versetzt, einen schmutziggelben Niederschlag, der abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wird. Man bringt denselben mit dem Filter in ein Becherglas und übergiesst ihn mit sehr verdünnter Essigsäure. Es löst sich ein Theil des Niederschlages mit gelber Farbe auf, während ein anderer Theil mit grünbrauner, gelblicher

Farbe ungelöst bleibt. Die Lösung wird abfiltrirt und siedend mit basisch-essigsaurem Bleioxyd in geringem Überschusse versetzt. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag von der Farbe des chromsauren Bleioxydes, der an der Luft, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° C. sein Aussehen verändert.

Ich setze die Analyse zweier, zu verschiedenen Malen dargestellten Bleisalze hierher. Sie wurden, bei 100° C. getrocknet, zur Analyse verwendet.

I. Bleisalz der Callutannsäure.

0,3265 Substanz gaben 0,2275 Kohlensäure und 0,0495 Wasser.

0,2080 Substanz gaben 0,1330 Bleioxyd oder 63,94 pCt. Bleioxyd.

Dies entspricht, auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung:

					Berechnet.	Gefunden.
28	Äquivalent	Kohlenstoff	=	168,00	— 19,18	— 19,01
13	„	Wasserstoff	=	13,00	— 1,48	— 1,68
17	„	Sauerstoff	=	136,00	— 15,54	— 15,37
5	„	Bleioxyd	=	558,69	— 63,80	— 63,94
				875,69	—100,00	—100,00

$$C_{28}H_{13}O_{17}, 5PbO = (C_{14}H_6O_8, 2PbO) + PbO, HO.$$

II. Bleisalz der Callutannsäure.

0,4085 Substanz gaben 0,2730 Kohlensäure und 0,0570 Wasser.
0,5570 „ „ 0,3630 Bleioxyd.
0,4010 „ „ 0,2610 Bleioxyd.

Auf 100 Theile berechnet, ergibt sich hieraus folgende Zusammensetzung:

					Berechnet.	Gefunden.	
42	Äquiv.	Kohlenstoff	=	252,000	— 18,34	— 18,22	
20	„	Wasserstoff	=	20,000	— 1,45	— 1,55	
26	„	Sauerstoff	=	208,000	— 15,15	— 15,06	
8	„	Bleioxyd	=	893,904	— 65,06	— 65,17	— 65,08
				1373,904	—100,00	—100,00	—

$$C_{42}H_{20}O_{26}, 8PbO = 3(C_{14}H_6O_8, 2PbO) + 2(PbO, HO).$$

Die Zusammensetzung der wasserfreien Callutannsäure wird demnach durch die Formel $C_{14}H_6O_8$ ausgedrückt.

Wird ein auf solche Art dargestelltes Bleisalz in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Flüssigkeit mit

dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und kochend filtrirt, so erhält man eine goldgelbe Lösung der reinen Callutannsäure. Wird diese wässerige Lösung in eine Retorte gebracht und im Chlorcalciumbade, in einem Strome von Kohlensäure das Wasser verflüchtigt, so bleibt das Hydrat der Callutannsäure zurück, das nach dem Zerreiben zu Pulver, eine bernsteingelbe, geruchlose Masse darstellt. Um die Feuchtigkeit, welche die Säure während dem Zerreiben angezogen hatte, zu entfernen, wurde sie über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet.

0,4080 Substanz gaben 0,7735 Kohlensäure und 0,1685 Wasser, oder in 100 Theilen:

						Berechnet.		Gefunden.
14	Äquival.	Kohlenstoff	=	84	—	51,53	—	51,69
7	„	Wasserstoff	=	7	—	4,30	—	4,58
9	„	Sauerstoff	=	72	—	44,17	—	43,73
				163	—	100,00	—	100,00.

$$C_{14} H_7 O_9 = C_{14} H_6 O_8 + HO.$$

Eine warme, wässerige Lösung der Callutannsäure, mit einer Zinnchloridlösung versetzt, gibt einen schön-eigelben Niederschlag, der sich in einem Überschusse des Fällungsmittels auflöst. Die Zusammensetzung dieses, bei 100° C. getrockneten Niederschlages, war folgende:

0,431 Substanz gaben 0,3035 Kohlensäure und 0,092 Wasser,
0,3065 „ „ 0,1840 Zinnoxyd.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht dies folgender Zusammensetzung:

						Berechnet.		Gefunden.
28	Äquivalent	Kohlenstoff	=	168	—	19,33	—	19,20
16	„	Wasserstoff	=	16	—	1,84	—	2,37
20	„	Sauerstoff	=	160	—	18,42	—	18,40
7	„	Zinnoxyd	=	525	—	60,41	—	60,03
				869	—	100,00	—	100,00.

$$C_{28} H_{16} O_{20}, 7 SnO_2 = [2 (C_{14} H_6 O_8) 3 SnO_2] + 4 [SnO_2, HO].$$

Das Salz enthält einen kleinen Überschuss an Säure, wahrscheinlich in Folge einer beginnenden Zersetzung, während des Auswaschens.

Mit Alkalien und alkalischen Erden, so wie mit Silberoxyd, konnte keine Verbindung der Callutannsäure erzeugt werden, indem

die ersteren Salze sich rasch oxydiren, das Silberoxyd aber reducirt wird.

Die Callutannsäure erleidet in wässeriger Lösung durch Mineralsäuren, besonders unter Mitwirkung der Wärme, eine Veränderung; sie verliert Wasser oder die Elemente des Wassers, und verwandelt sich in einen amorphen, gelben oder rothgelben Farbstoff, der in heissem Wasser löslich, aber beinahe unlöslich in kaltem Wasser ist. Ich nenne diesen Körper Calluxanthin. Seine Darstellung gelingt am besten, wenn zu einer concentrirten wässerigen Lösung der Säure, tropfenweise concentrirte Schwefelsäure gesetzt wird. Die Flüssigkeit nimmt eine rothgelbe Farbe an, indem sie sich erhitzt und leicht getrübt wird. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Flocken aus, von denen man die Flüssigkeit, die man mit etwas Wasser vermischt hat, abfiltrirt. Das Calluxanthin wird mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es löst sich in Alkohol auf, die Lösung in alkalischen Flüssigkeiten zieht rasch Sauerstoff an und durch Zusatz von Säuren fällt aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit ein Oxydationsproduct in rothbraunen Flocken nieder.

0,338 Calluxanthin bei 100° C. getrocknet, gaben 0,7210 Kohlensäure und 0,1150 Wasser[1]).

Dies gibt, auf 100 Theile berechnet, folgende Zusammensetzung:

						Berechnet.		Gefunden.
14	Äquivalent	Kohlenstoff	=	84	—	57,93	—	58,07
5	„	Wasserstoff	=	5	—	3,45	—	3,77
7	„	Sauerstoff	=	56	—	38,62	—	38,16
				145	—	100,00	—	100,00.

$$C_{14}\,H_5\,O_7 = C_{14}\,H_7\,O_9 - 2\,HO.$$

Wir haben hier ein Austreten von 2 Äquival. Wasser aus dem Hydrat der Säure.

Die Callutannsäure ist im unveränderten Zustande ein Farbstoff, durch dessen Anwendung sich schöne gelbe Farben erzeugen lassen. Eine wässerige Lösung der Säure mit Zinnchlorid und einigen Tropfen Salzsäure versetzt, und zum Sieden erhitzt, färbt hin-

[1]) Diese Analyse, so wie die vorhergehenden sind mit Gewissenhaftigkeit von Hrn. Schwarz, meinem Assistenten, ausgeführt worden.

eingebrachte, mit Alaun gebeizte Schafwollenzeuge, je nach der Concentration, der längeren oder kürzeren Zeit, welche die Zeuge mit der Flüssigkeit in Berührung sind, vom blass-schwefelgelb bis dunkel-chromgelb und orange. Durch Kochen der ausgefärbten Zeuge mit Seifenwasser, wird die Farbe lebhafter.

Wird das Auskochen der Zweige und Blätter der *Calluna vulgaris* statt mit Weingeist mit Wasser vorgenommen, so erhält man ein braungefärbtes Decoct von dicker, schleimiger Beschaffenheit, während Spuren eines ätherischen Öles sich verflüchtigen. Die schleimige dickflüssige Beschaffenheit des Decocts rührt von einem Körper her, der, nach allen seinen Eigenschaften, zu der Pectingruppe gezählt werden muss.

Ausserdem kommt noch eine Säure, die ich nicht vollkommen rein erhalten konnte, in der *Calluna vulgaris* vor, von welcher ich mit aller Wahrscheinlichkeit vermuthe, dass sie Citronsäure sei. Ferner enthält das Decoct einen Körper in sehr kleiner Menge, den ich mit dem Namen Ericolin bezeichne, von dem weiter unten beim *Ledum palustre* ausführlicher die Rede sein wird.

Untersuchung der Blätter von *Arctostaphylos uva ursi.*

Von A. Kawalier.

Die Blätter der Bärentraube enthalten, nach früheren Untersuchungen, Gerbstoff und eine bitter schmeckende krystallisirte Substanz, die den Namen Arbutin erhielt.

Werden die Blätter mit kochendem Wasser behandelt, so erhält man ein braungelbes Decoct, das mit Bleizuckerlösung vermischt, einen, ins Grünliche ziehenden blassgelben Niederschlag gibt. Die vom Bleisalze abfiltrirte Flüssigkeit ist blass-weingelb gefärbt. Sie enthält etwas Zucker, Arbutin, Ericolin und eine harzartige Substanz.

Gallussäure.

Der Niederschlag, den Bleizuckerlösung in dem Decocte der Bärentraubenblätter hervorbringt, wird mit Wasser gewaschen, mit Wasser zu einem Brei angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird in einem Strome von Kohlensäuregas bis zur schwachen Syrupsconsistenz abgedampft. Nach vierundzwanzig Stunden setzen sich bräunlich gefärbte Krystalle ab, die zwischen Löschpapier gepresst, in siedendem

Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt werden. Die von der Kohle heiss abfiltrirte Flüssigkeit gibt farblose Krystalle, die durch nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Ihre wässerige Lösung zeigt gegen Eisenoxydsalze und andere Reagentien, das Verhalten einer Gallussäure-Lösung:

0,2505 Substanz gaben 0,408 CO_2 oder 44,42 pCt. Kohlenstoff. Die krystallisirte Gallussäure $C_{14} H_6 O_{10} + 2 HO$ verlangt 44,68 pCt. Kohlenstoff.

Eine heisse Lösung der Säure, mit heisser Bleizuckerlösung gefällt, gab ein Bleisalz von weisser, ins Grünlichgraue ziehender Farbe.

0,832 Salz gaben 0,4199 CO_2 oder 13,76 pCt. Kohlenstoff. Das Salz gab 72,56 pCt. Bleioxyd. Die Formel $C_{14} H_6 O_{10} + 4 PbO$ verlangt 13,63 pCt. Kohle und 72,41 Bleioxyd.

Da sowohl das Auskochen der Blätter in einem geschlossenen Destillirapparate, als auch das Auswaschen des Bleisalzes durch Decantiren in einer geschlossenen Flasche vorgenommen und die, durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit im Kohlensäurestrome eingedampft und unter der Glocke im Vacuo erkalten gelassen wurde, so kann die Gallussäure nicht aus einer anderen Substanz, z. B. Galläpfelgerbsäure, entstanden, sondern sie muss in den Blättern fertig gebildet enthalten gewesen sein.

Arbutin.

Die blassgelbe, vom gallussauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Retorte abdestillirt, wobei sich noch etwas Bleisalz ausscheidet, das abfiltrirt wird. Man leitet hierauf Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit, und filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefelblei ab. Wird das Filtrat mit Bierhefe versetzt, so geräth es in Gährung, von einem Gehalte von Zucker, ohne dass dabei das Arbutin zersetzt würde. Wird diese Flüssigkeit, ob man sie in Gährung versetzt hat oder nicht, zur Syrupsdicke verdunstet, so scheiden sich, nach mehrtägigem Stehen, sternförmig gruppirte Prismen von Arbutin aus derselben aus. Zuletzt erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen. Man bringt denselben auf feine Leinwand, lässt die Mutterlauge abtropfen und presst die schwach braun gefärbten Krystalle aus, wobei sie beinahe farblos zurückbleiben. Durch Lösen in siedendem Wasser und Behandeln mit Thierkohle

erhält man das Arbutin rein, in farblosen, bitterschmeckenden, langen, nadelförmigen Krystallen, die zu Büscheln vereinigt sind.

0,323 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben 0,5917 Grm. CO_2 und 0,184 Grm. Aq.

Dies entspricht folgender procentischer Zusammensetzung:

					Berechnet.		Gefunden.
32 Äquival.	Kohlenstoff	—	192	—	50,00	—	49,93
24 „	Wasserstoff	—	24	—	6,25	—	6,32
21 „	Sauerstoff	—	168	—	43,75	—	43,75
			384	—	100,00	—	100,00.

Die Krystalle des Arbutin sind löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schmelzen bei höherer Temperatur zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer farblosen, amorphen Masse erstarrt, in der sich viele Risse bilden. Bei 100° C. erleiden die Krystalle keine sichtbare Veränderung. Die Lösungen des Arbutin wirken nicht auf Pflanzenfarben; Eisenoxydsalze, Bleizuckerlösung und Bleiessig bewirken keinen Niederschlag in wässeriger Arbutinlösung.

Bei 100° C. getrocknet, verlieren die Krystalle des lufttrocknen Arbutin Wasser, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren.

I. 0,433 Substanz gaben 0,837 CO_2.

II. 0,3635 Substanz gaben 0,701 CO_2.

III. 0,3007 Substanz (aus gegohrner Flüssigkeit dargestellt) gaben 0,5782 CO_2 und 0,1666 Aq.

IV. 0,4271 Substanz (geschmolzen), gaben 0,821 CO_2 und 0,233 Aq.

Dies gibt, auf 100 Theile berechnet, folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.		Gefunden.			
				I.	II.	III.	IV.
32 Äq.	Kohlenstoff	192 —	52,46 —	52,42 —	52,57 —	52,44 —	52,42
22 „	Wasserstoff	22 —	6,01 —	„ —	„ —	6 16 —	6,06
19 „	Sauerstoff	152 —	41,53 —	„ —	„ —	41,40 —	41,52
		366 —	100,00			100,00 —	100,00

Es ergibt sich aus diesen Analysen, dass das lufttrockene Arbutin bei 100° C. zwei Äquivalente Wasser verliert.

$$\underbrace{C_{32}\,H_{24}\,O_{21}}_{\text{Lufttrockenes Arb.}} = C_{32}\,H_{22}\,O_{19} + 2HO.$$

Man ersieht zugleich aus der Analyse IV, dass durch weiteres Erhitzen bis zum Schmelzen das Arbutin kein Wasser mehr abgibt.

Das Arbutin in Wasser gelöst, wurde in einem verschlossenen Gefässe an einem mässig warmen Orte durch mehrere Tage mit Emulsin in Berührung gelassen, welches aus süssen Mandeln, durch Zerreiben derselben mit Wasser, Versetzen mit Essigsäure, Filtriren und Ausfällen des Filtrates mit Alkohol dargestellt worden war. Die farblose Flüssigkeit färbt sich röthlich, riecht, erwärmt, schwach nach Carbolsäure, schmeckt nicht mehr rein bitter, wie die ursprüngliche Arbutin-Lösung. Nach dem Verdunsten im Wasserbade bleibt ein fester, bräunlich-gefärbter Rückstand, der gepulvert und mit Äther ausgezogen wurde. Der in Äther unlösliche Theil wurde in siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt und abgedampft. Nach längerem Stehen entstehen Krystalle und zuletzt verwandelt sich die ganze Masse in Traubenzuckerkrystalle. Es wurde sowohl der bei 100° C. getrocknete Traubenzucker, als der bei gewöhnlicher Temperatur, über Schwefelsäure im Vacuo getrocknete Zucker analysirt. Der bei gewöhnlicher Temperatur Getrocknete gab folgende Resultate bei der Analyse:

0,5305 Substanz gaben 0,7130 CO_2 und 0,337 Aq.

				Berechnet.	Gefunden.
12	Äquivalent	Kohlenstoff	72	36,36	36,64
14	„	Wasserstoff	14	7,07	7,05
14	„	Sauerstoff	112	56,57	56,31
			198	100,00	100,00.

Alle Eigenschaften der analysirten Substanz stimmten vollkommen mit denen des Traubenzuckers überein.

Arctuvin.

Die ätherische Lösung, welche den Traubenzucker ungelöst liess, gibt beim Verdunsten braungefärbte Krystalle, die in Wasser gelöst werden. Man setzt der Lösung Thierkohle zu und filtrirt nach 24 Stunden die Lösung von der Kohle ab. Bei langsamem Verdunsten an einem kühlen Orte setzen sich braun-gefärbte, zolllange, halb zolldicke Krystalle ab. Die braune Farbe rührt von einer geringen Menge einer Verunreinigung her, die übrigens so wenig beträgt, dass sie, wie die Analyse der braunen Krystalle zeigt, keinen Einfluss auf das Ergebniss der Analyse ausübt. Die Analyse derselben ist unten unter I. angeführt.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol oder Äther, und wiederholte Behandlung mit Thierkohle, werden farblose, 4—6 Linien lange, 2—3 Linien dicke Krystalle erhalten. Es sind vierseitige Prismen, von bitter-süssem Geschmack. Erhitzt schmelzen sie; bei 100° C. erleiden sie keine Veränderung. Durch vorsichtiges Erhitzen können sie sublimirt werden.

I. 0,2806 Gr. der braunen Krystalle gaben 0,6621 Gr. CO_2 und 0,143 Gr. Aq.

II. 0,256 „ farblose Prismen, aus Äther krystallisirt, gaben 0,606 Gr. CO_2 und 0,1284 Aq.

III. 0,2345 „ farblose, lange Nadeln aus Alkohol, dann aus Wasser umkrystallisirt, gaben 0,5532 Gr. CO_2 und 0,120 Gr. Aq.

IV. 0,1887 „ von derselben Menge gaben 0,096 Gr. Aq.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.		Gefunden.			
				I.	II.	III.	IV.
20 Aq.	Kohlenstoff	120	64,51	64,35	64,55	64,34	. . .
10 „	Wasserstoff	10	5,38	5,65	5,57	5,70	5,65
7 „	Sauerstoff	56	30,11	30,00	29,88	29,96	. . .
		186	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Die Formel des Arctuvin $= C_{20}H_{10}O_7$.

Das Arctuvin ist das einzige Product, welches durch die Einwirkung des Emulsin auf Arbutin neben Traubenzucker gebildet wird.

$$\underbrace{C_{32}H_{24}O_{21}}_{\text{Lufttrockenes Arbutin}} = \underbrace{C_{20}H_{10}O_7}_{\text{Arctuvin}} + \underbrace{C_{12}H_{14}O_{14}}_{\text{Traubenzucker.}}$$

$$\underbrace{C_{32}H_{22}O_{19}}_{\text{bei 100° C. getrocknetes Arbutin}} = \underbrace{C_{20}H_{10}O_7}_{\text{Arctuvin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{bei 100° getrockneter Traubenzucker.}}$$

Die wässerige Lösung des Arctuvin mit Bleiessig und etwas Ammoniak versetzt, gibt einen weissen Niederschlag, der bald missfarbig und braungrau wird. Setzt man tropfenweise Eisenchloridlösung zu einer wässerigen Lösung von Arctuvin, so gibt jeder Tropfen der Eisenlösung eine blaue Farbe, die im nächsten Augenblicke grün wird und verschwindet; die Lösung ist bräunlichgelb gefärbt. Es bildet also das Arctuvin, auf Zusatz eines Eisenoxydsalzes, zuerst eine blaue Verbindung, wie das Saligenin, die aber verschwindet, weil das Eisenoxydsalz das Arctuvin oxydirt.

Das Arctuvin mit einer wässerigen Lösung von doppeltchromsaurem Kali in der Kälte zusammengebracht, wird augenblicklich oxydirt, es bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich beim Kochen mit überschüssiger Lösung von doppeltchromsaurem Kali mit dunkelbraunrother Farbe löst. Beim Erkalten scheidet sich sehr wenig ab. Wird aber die filtrirte Lösung mit Salzsäure vermischt, so fällt die Chromoxydverbindung von schwarzbrauner Farbe in Flocken nieder. Ihre Zusammensetzung, die übrigens nicht constant ist, entspricht zuächst der Formel, $2(C_{20}H_{13}O_{25}) + HO + 5\,Cr_2O_3$.

Wird Arctuvin, mit etwas Wasser befeuchtet, bei Zutritt der Luft der Einwirkung des Ammoniakgases ausgesetzt, so färbt es sich bald schwarz. Nach dem Trocknen bei 100° C. ist diese gebildete stickstoffhaltige Verbindung grau, wird aber, durch Befeuchten mit Wasser, wiederum schwarz.

Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

I. 0,7025 Substanz gaben 0,9243 CO_2 und 0,192 Aq.
II. 0,3995 „ „ 0,3522 Platin.

Dies entspricht folgendem Resultate:

						Berechnet.		Gefunden.
20	Äquivalent.	Kohlenstoff	—	120	—	36,14	—	35,88
10	„	Wasserstoff	—	10	—	3,01	—	3,03
3	„	Stickstoff	—	42	—	12,65	—	12,52
20	„	Sauerstoff	—	160	—	48,20	—	48,57
				332	—	100,00	—	100,00.

Schreibt man die Formel $C_{20}H_{10}N_3O_{20} = C_{20}H_6N_2O_{19} + NH_4O$, so erklärt sich die Bildung dieses Körpers, den ich mit dem Namen Arctuveïn bezeichne, aus dem Arctuvin einfach durch die Aufnahme von 2 Äquival. Ammoniak und den Austritt von 10 Äquival. Wasserstoff unter Eintritt von 12 Äquival. Sauerstoff.

$$C_{20}H_{10}O_7 + N_2H_6 + 12\,O - 10\,HO = C_{20}H_6N_2O_{19},$$

welche Substanz sich mit 1 Äquivalent Ammoniumoxyd vereinigt.

Wenn man die Formel des Arctuvin $C_{22}H_{12}O_7$ betrachtet, so zeigt sich, dass dieser Körper als ein Campher oder ein Oxyd eines Öles $C_{10}H_8$ betrachtet werden kann, in welchem ein Theil des Wasserstoffes durch Sauerstoff vertreten ist.

$$\underbrace{C_{40}H_{20}O_{14}}_{\text{2Aq. Arctuvin.}} + H_{12} - O_{12} = C_{40}H_{32}O_2 \text{ oder } 2.(C_{20}H_{16}O)$$

Das Terpentinöl und viele andere ätherische Öle, der Campher der Laurineen u. s. w. enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Atomverhältnisse, wie 5 : 4.

Wir werden später sehen, dass ein ätherisches Öl aus den Blättern der Bärentraube künstlich dargestellt werden kann, welches Kohle und Wasserstoff in demselben Verhältnisse enthält.

Das Arctuvin enthält ferner die Elemente von 1 Äquival. Oxalsäure und einem Äquivalente salicyligsaurem Äthyloxyd. $C_2\,O_3 + C_4\,H_5\,O + C_{14}\,H_5\,O_3 = C_{20}\,H_{10}\,O_7$. In der *Gaultheria procumbens* kommt ein Stoff vor, der unter gewissen Veranlassungen salicylsaures Methyloxyd liefert. Die *Gaultheria procumbens* gehört derselben natürlichen Familie an, wie *Arctostaphylos uva ursi.*

Das Arctuvin ist Gallussäure, von der sich die Elemente der Oxalsäure und Ameisensäure getrennt haben.

$$\underbrace{C_{28}\,H_{16}\,O_{24}}_{\text{Wasserhält. Gallussäure.}} = \underbrace{C_{20}\,H_{10}\,O_7}_{\text{Arctuvin.}} + \underbrace{3\,(C_2\,H\,O_4)}_{\text{Oxalsäure.}} + \underbrace{C_2\,H_2\,O_4}_{\text{Ameisensäure.}} + HO.$$

Es geht aus dem Zerfallen des Arbutin in Zucker und einen indifferenten Körper, das Arctuvin hervor, dass das Arbutin eine dem Salicin und Phlorrhizin nahe stehende Substanz ist. Gleich wie das Phlorrhizin färbt es sich, mit Luft und Ammoniak in Berührung, wiewohl äusserst schwach, blau.

Das Arctuvin liesse sich, dem Phloretin gegenüber, als ein Oxyd eines Radicles $C_{10}\,H_5$ betrachten, das auch im Phloretin enthalten, anzunehmen wäre, wenn man für das Phloretin die Formel Liebig's $C_{30}\,H_{15}\,O_{10}$ annimmt.

$$\text{Arctuvin} = 2\,.\,(C_{10}\,H_5) + O_7$$
$$\text{Phlorrhizin} = 3\,.\,(C_{10}\,H_5) + O_{10}.$$

In den Blättern der Bärentraube ist eine Substanz enthalten, die, ähnlich dem Emulsin, die Fähigkeit besitzt, das Arbutin in Zucker und Arctuvin zerfallen zu machen. Aus einer Mutterlauge, aus welcher Arbutin auskrystallisirt war, liessen sich, nach mehrere Wochen langem Stehen, Krystalle von Arctuvin erhalten, die früher in der Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden konnten.

Aus der Mutterlauge des Arbutin kann durch Behandlung mit Äther alles Arbutin entfernt werden, sie enthält, wenn sie nicht früher mit Bierhefe in Gährung versetzt wurde, Zucker, ferner Ericolin und eine braune harzartige Materie.

Harzartige Materie.

Wird die Mutterlauge des Arbutin mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und erwärmt, so scheidet sich eine Harzmasse aus, die durch Lösen in Alkohol und Fällen der filtrirten Lösung mit Wasser gereinigt werden kann. Bei 100° C. getrocknet stellt dieser Körper ein sprödes, beinahe schwarzes Harz dar, leicht zu einem dunkelbraunen Pulver zerreiblich, das erhitzt, schmilzt und angezündet mit russender Flamme verbrennt.

I. 0,319 Substanz (mit Schwefelsäure gefällt) gaben, bei 100° C. getrocknet, 0,737 CO_2 und 0,159 Aq.

II. 0,3448 Substanz (mit Salzsäure bereitet) gaben 0,7956 CO_2 und 0,1492 Aq.

Die Substanz hinterlässt beiläufig 0,0002 pCt. Asche.

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
80 Äq. Kohlenstoff	480	62,90	62,99	62,92
35 „ Wasserstoff	35	4,58	5,32	4,80
31 „ Sauerstoff	248	32,52	31,69	32,28
	763	100,00	100,00	100,00.

$$C_{80} H_{35} O_{31} = 2 (C_{40} H_{17} O_{15}) + HO.$$
$$C_{40} H_{17} O_{15} = C_{40} H_{32} - H_{15} + O_{15}.$$

$C_{40} H_{32}$ ist die Zusammensetzung des Terpentinöles oder einer polimeren Verbindung.

Ericinol.

In der Mutterlauge des Arbutin befindet sich eine Substanz, das Ericolin, die auch in dem Kraute von *Erica vulgaris*, den Blättern von *Erica herbacea* und *Rhododendron ferrugineum* in kleiner Menge, in grösserer in den Blättern von *Ledum palustre* enthalten ist. Die Bärentraubenblätter enthalten ebenfalls wenig von diesem Körper, der durch Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure zerfällt und dabei ein flüchtiges Öl liefert. Daher kommt es, dass bei der Darstellung des oben erwähnten Harzes mit dem Wasser, ein flüchtiges Öl verdunstet, das Ericinol, was der Zersetzung des Ericolin seinen Ursprung verdankt.

Dieses Öl besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, ist, frisch bereitet, farblos, zieht mit Begierde Sauerstoff an, und färbt sich dadurch zuletzt dunkelbraun. Je nachdem es

mehr oder minder lange Gelegenheit gehabt hat, Sauerstoff aufzunehmen, ist der Sauerstoffgehalt verschieden gross, den Kohlenstoff und Wasserstoff enthält es, wie die nachfolgende Analyse zeigt, in demselben Verhältnisse, wie das Terpentinöl.

Das Öl, was zur folgenden Analyse diente, hatte durch mehrere Tage Gelegenheit gehabt, Sauerstoff aufzunehmen.

0,135 Substanz, über *CaCl* getrocknet, gaben 0,3374 CO_2 und 0,114 Aq.

						Berechnet.		Gefunden.
20 Äquival.	Kohlenstoff	—	120	—		68,18	—	68,15
16 „	Wasserstoff	—	16	—		9,09	—	9,37
5 „	Sauerstoff	—	40	—		22,73	—	22,48
			176	—		100,00	—	100,00.

Ausser den angeführten Substanzen enthalten die Blätter der Bärentraube Wachs, Fett und Chlorophyll, Pflanzenfaser und Spuren einer Gerbsäure, neben der Gallussäure.

Untersuchung der Blätter des *Rhododendron ferrugineum.*

Von Robert Schwarz.

Werden die Blätter des *Rhododendron ferrugineum* mit Weingeist ausgekocht, der Alkohol von dem grünen Decocte im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gemengt, auf ein Filtrum gebracht, so erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit, während ein grünes Gemenge von Wachs, Harz, Fett und Chlorophyll auf dem Filter bleibt.

Die filtrirte wässerige Flüssigkeit, die durch Eisenoxydsalze stark grün gefärbt wird, gibt mit Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag, der mit verdünnter Essigsäure übergossen unter Zurückbleiben einer grünlichgelben Masse sich mit goldgelber Farbe löst. Diese Lösung wird filtrirt zum Sieden erhitzt und mit dreibas. essigsaurem Bleioxyd im Überschuss versetzt. Es bildet sich ein schön chromgelber Niederschlag, der, ohne eine Veränderung zu erleiden, bei 100° C. getrocknet werden kann.

Ich setze hieher die Analyse eines auf diese Weise bereiteten Bleisalzes.

0,4010 Substanz bei 100° C. getrocknet gaben 0,4150 Kohlensäure und 0,0825 Wasser.

0,2735 Substanz gaben 0,1355 Bleioxyd.

Dies entspricht folgender procentischer Zusammensetzung:

				Berechnet.	Gefunden.
42	Äquivalent.	Kohlenstoff	= 252,000	— 28,21	— 28,20
19	„	Wasserstoff	= 19,000	— 2,13	— 2,28
22	„	Sauerstoff	= 176,000	— 19,70	— 19,57
4	„	Bleioxyd	= 446,952	— 49,96	— 49,95
			893,952	— 100,00	— 100,00

$$C_{42}\ H_{19}\ O_{22},\ 4PbO = 3\,(C_{14}\ H_6\ O_7,\ PbO) + PbO,\ HO.$$

Die Rhodotannsäure hat also im wasserfreien Zustande, die der Formel $C_{14}\ H_6\ O_7$ entsprechende Zusammensetzung.

Wird ein auf diese Weise erhaltenes Bleisalz unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und siedend filtrirt, so erhält man eine sattgelbe Lösung der reinen Rhodotannsäure, aus welcher diese Säure durch Abdestilliren des Wassers im Chlorcalciumbade in einem Strome von Kohlensäure dargestellt werden kann. Gepulvert ist sie ein bernsteingelbes, säuerlich-adstringirendes Pulver. Nach dem Zerreiben wurde sie über Schwefelsäure in den leeren Raum gebracht.

Die beiden Analysen sind mit Säuren von zwei verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

I. 0,3995 Substanz gaben 0,803 Kohlensäure und 0,167 Wasser.

II. 0,2825 Substanz gaben 0,569 Kohlensäure, 0,1945 Substanz hinterliessen 0,003 Asche oder 1,5 pCt.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

				Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II [1]
56	Äquival.	Kohlenstoff	= 336	— 55,00	— 54,81	— 55,01
27	„	Wasserstoff	= 27	— 4,41	— 4,64	— „
31	„	Sauerstoff	= 248	— 40,59	— 40,55	— „
			611	— 100,00	— 100,00	—

$$C_{56}\ H_{27}\ O_{31} = 3\,(C_{14}\ H_7\ O_8) + C_{14}\ H_6\ O_7 \text{ oder } 4\,(C_{14}\ H_6\ O_7) + 3\ HO.$$

[1]) Nach Abzug der Asche.

Die wässerige Lösung der Rhodotannsäure verhält sich gegen Zinnchlorid ganz nämlich der Callutannsäure. Das Zinnsalz ist von schön gelber Farbe und lässt sich ohne Zersetzung bei 100° C. trocknen.

0,409 Salz gaben 0,3025 Kohlensäure und 0,109 Wasser.

0,319 Substanz gaben 0,173 Zinnoxyd.

Dies entspricht, auf 100 Theile berechnet, folgender Formel:

						Berechnet.		Gefunden.
140	Äquival.	Kohlenstoff	=	840,0	—	22,61	—	22,39
87	„	Wasserstoff	=	87,0	—	2,34	—	2,96
97	„	Sauerstoff	=	776,0	—	20,89	—	20,42
27	„	Zinnoxyd	=	2025,0	—	54,16	—	54,23
				3728,0	—	100,00	—	100,00

$C_{140} H_{87} O_{97}, 27 Sn O_2 = 10(C_{14} H_8 O_9, 2 Sn O_2) + 7 (Sn_2 O, HO)$.

Das Resultat der Analyse stimmt auch nahe mit der Formel $C_{14} H_9 O_{10}, 3 Sn O_2$.

Die wässerige Lösung der reinen Rhodotannsäure gibt beim Erwärmen mit Mineralsäuren einen rothgelben im unreinen Zustande einen rothbraunen Niederschlag. Der aus unreiner Säure dargestellte Körper hatte alle Eigenschaften und dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das Phlobaphen. Die aus reiner Säure dargestellte Substanz, die ich mit dem Namen Rhodoxanthin bezeichne, und die auf dieselbe Art dargestellt wird, wie das Calluxanthin mit dem es auch sehr ähnliche Eigenschaften zeigt, wurde im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet zur Analyse verwendet.

0,2477 Substanz gaben 0,476 Kohlensäure und 0,104 Wasser.

Dies entspricht folgenden Zahlen, auf 100 Theile berechnet:

						Berechnet.		Gefunden.
28	Äquivalent.	Kohlenstoff	=	168	—	52,66	—	52,40
15	„	Wasserstoff	=	15	—	4,70	—	4,66
17	„	Sauerstoff	=	136	—	42,64	—	42,94
				319	—	100,00	—	100,00

$C_{18} H_{15} O_{17} = C_{14} H_7 O_8 + C_{14} H_8 O_9$ oder $2 (C_{14} H_7 O_8) + HO$.

Offenbar wäre das eine Äquivalent Wasser bei 100° C. auszutreiben, allein der Körper veränderte bei 100° C. sein Aussehen so, dass von dem Trocknen bei höherer Temperatur abgestanden werden musste.

Werden die Blätter des Rhododendron ferrugineum in einer Destillirblase mit Wasser ausgekocht, so geht mit den Wasserdämpfen ein Öl von eigenthümlichem nicht unangenehmen Geruch über, das zur Classe der zahlreichen Öle gehört, die den Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse enthalten, wie das Terpentinöl.

Das Öl ist in den Blättern des Rhododendron ferrugineum in sehr kleiner Menge enthalten, so dass es nicht möglich war, eine ausgedehntere Untersuchung desselben vorzunehmen. Es besitzt eine lichtgelbe Farbe, durch Destillation über wasserfreie Phosphorsäure wird es farblos und nimmt einen, dem Terpentinöl ähnlichen Geruch an.

Ich setze hier die Analysen neben einander, die mit solchen Ölen dargestetlt wurden, nachdem man sie über Chlorcalcium getrocknet hatte.

0,202 Substanz gaben 0,623 Kohlensäure und 0,214 Wasser.

Dies gibt auf 100 Theile berechnet:

					Berechnet.		Gefunden.
80 Äquivalent.	Kohlenstoff	=	480	—	84,51	—	84,19
64 „	Wasserstoff	=	64	—	11,26	—	11,22
3 „	Sauerstoff	=	24	—	4,23	—	4,59
			568	—	100,00	—	100,00

0,256 Substanz gaben 0,806 Kohlensäure und 0,459 Wasser, oder in 100 Theilen:

					Berechnet.		Gefunden.
80 Äquivalent.	Kohlenstoff	=	480	—	85,71	—	85,85
64 „	Wasserstoff	=	64	—	11,43	—	11,73
2 „	Sauerstoff	=	16	—	2,86	—	2,42
			560	—	100,00	—	100,00

Wahrscheinlich liesse sich der Sauerstoff enthaltende Theil des Öles durch Behandlung des Öles mit Kalium entfernen, die zu geringe Menge des Materials machte alle derlei Versuche unmöglich.

In dem wässerigen Decocte der Blätter ist ausser der Rhodotannsäure noch eine Säure enthalten, die alle Reactionen der Citronsäure gab, aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Ferner finden sich im wässerigen Decocte noch unbedeutende Mengen von Ericolin, und einige dunkelgefärbte Oxydationsproducte der Rhodotannsäure.

In dem Wasser, welches bei dem Auskochen der Blätter des Rhododendron ferrugineum in einem Destillirapparate mit den geringen Mengen von ätherischem Öle übergeht, sind sehr geringe Mengen fetter Säuren enthalten. Sättigt man das Wasser mit etwas kohlensaurem Natron und dampft die Flüssigkeit ab, so bleibt ein Salzrückstand, der, mit Schwefelsäure befeuchtet, den Geruch der Essigsäure oder Ameisensäure, so wie den der Buttersäure entwickelt.

Untersuchung der Blätter von *Ledum palustre*.

Von Dr. Erwin Willigk.

Wenn die Blätter von *Ledum palustre* in einem Destillirapparate mit Wasser ausgekocht werden, erhält man ein braunrothes Decoct, während mit den Wasserdämpfen sich ein ätherisches Öl verflüchtigt, nebst kleinen Mengen von flüchtigen, fetten Säuren.

Das braunrothe Decoct gibt auf Zusatz von Bleizucker anfangs einen in Essigsäure beinahe unlöslichen Niederschlag von schmutzigbrauner Farbe, später entsteht ein gelber, in verdünnter Essigsäure leicht löslicher Niederschlag. Der erste Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit essigsäurehaltigem Wasser und dann mit reinem Wasser ausgewaschen, dann durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt und die so gereinigte Lösung verdunstet. Aus der concentrirten Lösung krystallisirte nach mehrere Monate langem Stehen die Citronsäure in grossen, regelmässigen Krystallen aus.

Wird das wässerige Decoct so lange mit Bleizuckerlösung ausgefällt, bis der Niederschlag in Essigsäure löslich ist, dann von dem Niederschlage die Flüssigkeit abfiltrirt und mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der, mit Wasser ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Lösung der Gerbsäure des *Ledum palustre* gibt, die vom Schwefelblei abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockne gebracht wurde. Die bei 100° C. getrocknete Säure gab folgendes Resultat bei der Analyse:

I. 0,353 Substanz gaben 0,705 Kohlensäure und 0,167 Wasser.

II. 0,356 Säure gaben 0,7125 Kohlensäure und 0,166 Wasser.

III. 0,344 Säure hinterliessen 0,004 feuerbeständigen Rückstand.

Dies gibt auf 100 Theile berechnet:

				Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
28	Äquivalent.	Kohlenstoff	= 168	55,44	55,20	55,07
15	„	Wasserstoff	= 15	4,95	5,10	5,13
15	„	Sauerstoff	= 120	39,61	39,70	39,80
			303	100,00	100,00	100,00

$$C_{28}\ H_{15}\ O_{15} = 2\,(C_{14}\ H_6\ O_6) + 3\,HO.$$

Das getrocknete und gepulverte Hydrat dieser Säure, die ich mit dem Namen Leditannsäure bezeichne, stellt ein röthliches Pulver dar, geruchlos, in Wasser sowie in Aklohol leicht löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, auf Zusatz von Ammoniak kirschroth. Durch Alkalien wird die wässerige Lösung dunkelgefärbt, an der Luft bald braun. Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, bildet sich in der Wasserlösung der Säure ein bald mehr rother, bald mehr gelbrother Körper, in der Kälte entsteht derselbe Körper von hellgelber Farbe auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure.

Es wurden zwei Bleisalze dieser Säure dargestellt, das Eine bei 100° C. getrocknet, das Andere über Vitriolöl im Vacuo von Feuchtigkeit befreit, zur Analyse verwendet.

I. Bleisalz. Ein wässeriges Decoct der Blätter von *Ledum palustre* wurde mit neutralem, essigsauren Bleioxyd ausgefällt, der Niederschlag durch ein Filter entfernt und die Flüssigkeit mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der entstandene gelbe Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet, gab folgende Zahlen bei der Analyse:

0,4265 Substanz gaben 0,5045 Kohlensäure und 0,096 Wasser.

0,3680 Salz gaben 0,173 Bleioxyd.

Oder auf 100 Theile berechnet:

				Berechnet.	Gefunden.
140	Äquivalent.	Kohlenstoff	= 840,00	32,22	32,26
60	„	Wasserstoff	= 60,00	2,30	2,49
60	„	Sauerstoff	= 480,00	18,42	18,25
11	„	Bleioxyd	= 1227,16	47,06	47,00
			2607,16	100,00	100,00

$$C_{140}\ H_{60}\ O_{60},\ 11\,PbO = 10\,.\,(C_{14}\ H_6\ O_6) + 11\,PbO,$$

also ein Gemenge von

$$9\,(C_{14}\,H_6\,O_6,\,PbO)\quad \text{mit}\quad 1\,.(C_{14}\,H_6\,O_6,\,2PbO).$$

Die Formel der wasserfreien Säure ist demnach $C_{14}\,H_6\,O_6$.

II. Bleisalz. Aus einem wässerigen Decocte der Blätter wurde ganz auf ähnliche Weise, wie in I. ein Bleisalz bereitet und im Vacuo getrocknet, zur Analyse verwendet.

0,480 Substanz gaben 0,5015 Kohlensäure und 0,116 Wasser.

0,434 Substanz gaben 0,212 Bleioxyd.

0,378 Substanz gaben 0,185 Bleioxyd.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

					Berechnet.		Gefunden.
98 Äquivalent.	Kohlenstoff	=	588,00	—	28,66	—	28,54
51 „	Wasserstoff	=	51,00	—	2,49	—	2,68
51 „	Sauerstoff	=	408,00	—	19,89	—	19,84
9 „	Bleioxyd	=	1004,04	—	48,96	—	48,94
			2051,04	—	100,00	—	100,00

$$C_{98}\,H_{51}\,O_{51}\,,\,9\,PbO = 7\,(C_{14}\,H_6\,O_6\,,\,PbO,\,HO) + 2\,(PbO\,,\,HO).$$

Es wurde weiter oben schon erwähnt, dass in der wässerigen Lösung der Leditannsäure durch Salzsäure und Schwefelsäure ein rothgelber oder rother Körper erzeugt wird, den ich Ledixanthin nennen will. Er ist leicht in Alkohol und Alkalien löslich, seine weingeistige Lösung gibt mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung einen rothbraunen Niederschlag. Ein durch Schwefelsäure erzeugtes Ledixanthin wurde mit Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet zur Analyse verwendet:

0,300 Substanz gaben 0,670 Kohlensäure und 0,1215 Wasser.

Dies gibt, auf 100 Theile berechnet, folgende Zusammensetzung:

					Berechnet.		Gefunden.
14 Äquivalent.	Kohlenstoff	=	84	—	60,87	—	60,90
6 „	Wasserstoff	=	6	—	4,35	—	4,50
6 „	Sauerstoff	=	48	—	34,78	—	34,60
			138	—	100,00	—	100,00

Es entsteht daher das Ledixanthin aus der Leditannsäure durch Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser.

Unterwirft man diesen Körper der trockenen Destillation, so erhält man neben einem dunklen Öle eine farblose Flüssigkeit, die nach

einiger Zeit zu perlmutterglänzenden Krystallen erstarrt. Durch Pressen zwischen Löschpapier, Umkrystallisiren und Sublimation erhält man sie völlig rein. Diese Krystalle geben alle Reactionen des Brenzcatechin, ihre Menge ist aber sehr gering, die Ausbeute aus 30 Pfund Blättern Ledum betrug nur 250 Milligrammen.

Es wurde bereits oben erwähnt, dass beim Auskochen der Blätter des *Ledum palustre* mit Wasser sich mit den Wasserdämpfen ein ätherisches Öl verflüchtiget. Dieses Öl ist blassgelb, riecht ausnehmend stark, nicht unangenehm, setzt kein Stearopten ab, wie dies von einigen Chemikern beobachtet wurde, und ist ziemlich löslich in Wasser. Über Chlorcalcium entwässert, erhielt man bei der Analyse folgende Zahlen:

0,278 Substanz gaben 0,8395 Kohlensäure und 0,273 Wasser.

Dies entspricht, auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung:

					Berechnet.		Gefunden.
80 Äquivalent.	Kohlenstoff	=	480	—	82,33	—	82,35
63 „	Wasserstoff	=	63	—	10,80	—	10,89
5 „	Sauerstoff	=	40	—	6,87	—	6,76
			583	—	100,00	—	100,00

$$C_{80}\ H_{63}\ O_5 = 7(C_{10}\ H_8) + C_{10}\ H_7\ O_5.$$

Es wäre demnach ein Gemenge eines mit dem Terpentinöl isomeren Öles mit einem Oxydationsproduct desselben. Die Formel $C_{80}\ H_{63}\ O_5$ lässt sich auch betrachten als $3\ (C_{20} H_{16} O) + (C_{20} H_{15} O_2)$.

Die Ausbeute war zu gering, um Versuche zur Trennung anzustellen oder Verbindungen des Öles zur Analyse zu bereiten.

Wird das mit dem Öle überdestillirte Wasser mit etwas kohlensaurem Natron versetzt und zur Trockne verdunstet, so bleibt ein Salzrückstand, der, mit Schwefelsäure befeuchtet, den Geruch der Essigsäure oder Ameisensäure neben dem der Valeriansäure entwickelt. Die Menge der fetten Säuren ist äusserst gering.

Wird das wässerige Decoct der Blätter von *Ledum palustre* mit basisch-essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit vom Blei befreit und eingedampft, die concentrirte Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure vermischt und der Destillation unterworfen, so scheidet sich aus der Flüssigkeit eine bedeutende Menge eines harzartigen Körpers aus, während unter Entwickelung von Kohlensäure mit dem Wasser ein ätherisches Öl übergeht, wel-

ches in nichts von dem Öle unterschieden ist, welches fertig gebildet in den Blättern enthalten ist. Durch Stehen über Chlorcalciumstücken entwässert, gab es bei der Analyse folgende Resultate.

0,2505 Substanz gaben 0,7265 Kohlensäure und 0,240 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht dies folgender Zusammensetzung.

					Berechnet.		Gefunden.
20 Äquivalent.	Kohlenstoff	=	120	—	79,47	—	79,08
15 „	Wasserstoff	=	15	—	9,93	—	10,33
2 „	Sauerstoff	=	16	—	10,59	—	10,59
			151	—	100,00	—	100,00

Die Formel $C_{40}\ H_{31}\ O_4$ stimmt noch genauer mit der Analyse überein. Jedenfalls ergibt sich aus dieser Zusammensetzung, dass das Öl ein oxydirter Kohlenwasserstoff ist, der ursprünglich, dem Terpentinöl isomer zusammengesetzt war.

Dieses Öl, welches auf diese Weise aus den Blättern des *Rhododendron ferrugineum*, der *Calluna vulgaris*, *Erica herbacea* und *Arctostaphylos uva ursi* erhalten werden kann und Ericinol genannt wurde, ist ein Product der Einwirkung der Schwefelsäure, auf eine in diesen Pflanzen enthaltene geruchlose Substanz, das Ericolin. Der Ausbeute an Ericinol nach zu schliessen, enthalten die Blätter von *Ledum palustre* weit mehr Ericolin als die übrigen genannten Pflanzen.

Der harzartige Körper, welcher sich aus der Flüssigkeit ausscheidet, aus welcher das Ericinol abdestillirt wurde, wird von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit Wasser zu wiederholten Malen gewaschen und damit ausgekocht, in Alkohol gelöst, die filtrirte Lösung in Wasser gegossen und erhitzt. Das ausgeschiedene, zusammengeballte Harz wird gepulvert, was leicht zu bewerkstelligen ist, da es beim Erkalten spröde wird und im Vacuo getrocknet.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,4055 Substanz gaben 1,0255 Kohlensäure und 0,237 Wasser.

In 100 Theilen entsprechend folgender Zusammensetzung:

					Berechnet.		Gefunden.
60 Äquivalent.	Kohlenstoff	=	360	—	68,96	—	68,97
34 „	Wasserstoff	=	34	—	6,51	—	6,49
16 „	Sauerstoff	=	128	—	24,53	—	24,54
			522	—	100,00	—	100,00

$$C_{60}H_{34}O_{16} = 3(C_{20}H_{11}O_5) + HO - C_{20}H_{11}O_5 = C_{20}\ H_{16} - H_5 + O_5.$$

Es ist dieses Harz ebenfalls wie das von Kawalier aus *Arctostaphylos uva ursi* auf gleiche Weise erhaltene Harz, als ein Oxydationsproduct eines, dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoffes anzusehen.

Nachschrift zur Untersuchung des *Ledum palustre*.

Von Fr. Rochleder und R. Schwarz.

Da Hr. Dr. Willigk durch seine Anstellung an der deutschen Oberrealschule zu Prag zum mindesten auf so lange, bis dort ein Laboratorium eingerichtet sein wird, gehindert ist, diese Arbeit zu vollenden, haben wir einige Versuche mit den Blättern des *Ledum palustre* angestellt, die den, von Dr. Willigk erhaltenen Resultaten zur Bestätigung dienen mögen.

Wir haben versucht, die Leditannsäure auf die Weise darzustellen, wie die Callutannsäure und Rhodotannsäure. Es wurde zu diesem Zwecke eine weingeistige Abkochung der Blätter, nach dem Abdestilliren des Weingeistes mit Wasser vermischt filtrirt, von der ausgeschiedenen grünen Masse von Wachs, Blattgrün, Fett und Harz abfiltrirt und mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure behandelt und die abfiltrirte essigsaure Lösung mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd in der Siedhitze gefällt, wodurch ein schöngelber Niederschlag entstand, der von dem auf diese Art dargestellten callutannsauren oder rhodotannsauren Bleioxyd kaum zu unterscheiden ist. Dieser Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei zum Kochen erhitzt und heiss abfiltrit liefert eine schöngelbe Lösung der Leditannsäure, die in einer Retorte im Chlorcalcium-Bade, in einem Strom von Kohlensäure zur Trockne verdunstet wurde. Der gepulverte Rückstand wurde im Vacuo getrocknet, er gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2870 Substanz gaben 0,5245 Kohlensäure und 0,1380 Wasser.

0,5035 Substanz hinterliessen 0,0105 feuerbeständigen Rückstand oder 2,08 pCt.

Dies gibt auf 100 Theile aschenfreier Substanz berechnet, folgende Zusammensetzung:

					Berechnet.		Gefunden.
14 Äquivalent.	Kohlenstoff	=	84	—	50,91	—	50,89
9 „	Wasserstoff	=	9	—	5,45	—	5,46
9 „	Sauerstoff	=	72	—	43,64	—	43,65
			165	—	100,00	—	100,00

$$C_{14}\ H_9\ O_9 = \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_6}_{\text{wasserfreie Säure.}} + 3HO.$$

Die wässerige Lösung der Säure erwärmt und mit Zinnchlorid versetzt, gibt einen schöngelben Niederschlag, der, im Vacuo getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte:

0,2310 Substanz gaben 0,1955 Kohlensäure und 0,0635 Wasser.

0,2720 Substanz gaben 0,1360 Zinnoxyd.

Dies entspricht, auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung:

					Berechnet.		Gefunden.
28 Äquivalent.	Kohlenstoff	=	168	—	22,95	—	23,07
21 „	Wasserstoff	=	21	—	2,87	—	3,05
21 „	Sauerstoff	=	168	—	22,95	—	23,88
5 „	Zinnoxyd	=	375	—	51,23	—	50,00
			732	—	100,00	—	100,00

$$C_{28}\ H_{21}\ O_{21}\ ,\ 5\,Sn\ O_2 = 2\,(C_{14}\ H_9\ O_9\ ,\ Sn\ O_2) + 3\,(Sn\ O_2\ ,\ HO).$$

Aus einer auf die angegebene Weise dargestellten wässerigen Lösung der Leditannsäure erhält man durch Einwirkung von Schwefelsäure das Ledixanthin als schön citrongelbe oder oranienrothe Masse.

Werden die Blätter von *Ledum palustre* mit Wasser ausgekocht, das Decoct bei einer nicht bis zum Sieden gehenden Wärme verdunstet, bis der Rückstand honigdick geworden ist, und dieser mit Weingeist von 40 Graden vermischt, so scheidet sich ein grosser Theil als unlöslich in Weingeist aus, während ein anderer mit rothbrauner Farbe sich löst. Der in Weingeist unlösliche Theil mit Wasser behandelt, ist nunmehr nur noch theilweise in demselben löslich. Wird diese wässerige Lösung zum Sieden erhitzt ein paar Tropfen Salzsäure zugefügt und dann Alkohol hinzugegossen, so scheiden sich helle, voluminöse Flocken einer Substanz aus, die, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, sich zu einem blassröthlichen Pulver zerreiben lässt. Der gefundenen Zusammensetzung nach scheint dieser Körper ein Gemenge von Pectin und Parapectin zu sein.

Der alkoholische Auszug des wässerigen Extractes der Blätter von *Ledum palustre* wurde eingedampft und nachdem der Alkohol verflüchtiget war, mit Barytlösung versetzt. Der gelbe, sich schnell bräunende Niederschlag, der grösstentheils aus leditannsaurem Baryt besteht abfiltrirt und Kohlensäure in das Filtrat geleitet. Es fällt kohlensaurer Baryt nieder, gemengt mit einem rothen Oxydationsproduct der Gerbsäure, das durch den überschüssigen Baryt in Lösung gehalten war. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt, der Niederschlag der noch etwas Gerbsäure und Citronsäure enthielt, abfiltrirt und das Filtrat mit basisch-essigsaurer Bleisäure in geringen Überschuss versetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, lässt ein weisses Bleisalz fallen, das abfiltrirt und mit Weingeist gewaschen wurde. Unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, erhält man daraus eine blassgelbe Flüssigkeit, die in einem Strom von Kohlensäuregas in einem Chlorcalciumbade verdunstet, einen Rückstand hinterliess, der mit Schwefelsäure haltendem Wasser erwärmt unter Absatz brauner Flocken, den Geruch des Ericinols sogleich entwickelte. Dieser Körper ist das Ericolin. Es zerfällt durch Säuren in höherer Temperatur in Ericinol und wenigstens noch einen Körper, der das Aussehen der Huminsubstanzen besitzt. Ob andere Producte nebenbei entstehen, die in der Flüssigkeit gelöst bleiben, wollen wir einstweilen dahin gestellt sein lassen. Willigk hatte eine Entwickelung von Kohlensäure bemerkt als er das ericolinhaltige Extract mit Schwefelsäure destillirte.

Eine Analyse des bei 100° C. getrockneten Ericolin gab folgende Zahlen:

0,4450 Substanz gab 0,222 Wasser und 0,5620 Kohlensäure, oder auf 100 Theile berechnet:

					Berechnet.		Gefunden.
16 Äquivalent.	Kohlenstoff	=	96	—	34,41	—	34,42
15 „	Wasserstoff	=	15	—	5,37	—	5,54
21 „	Sauerstoff	=	168	—	60,22	—	60,04
			279	—	100,00	—	100,00

Wir legen auf diese Analyse keinen besonderen Werth und behalten uns das genauere Studium dieser Substanz vor. Nehmen wir die Formel C_{16} H_{15} O_{21} als den richtigen Ausdruck der Zusammen-

setzung an, so würde dieser Körper sich nach folgendem Schema spalten können:

$$\frac{C_{16}\ H_{14}\ O_{20}\ +\ HO}{H_6\ \ O_6} = C_{16}\ H_{15}\ O_{21} = \text{Ericolin.}$$

$$C_6\ \ O_{12}$$

$$C_{10}\ H_8\ \ O_2$$

Wasser, Kohlensäure und im Körper $C_{10}\ H_8\ O_2$ wären die Zersetzungsproducte. Nimmt man die Formel des Ericolin doppelt so gross = $C_{32}\ H_{30}\ O_{42}$ so könnte die Zersetzung in folgender Weise vor sich gehen:

$C_{32}\ H_{30}\ O_{42}$ {
- $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$ Zucker, der durch die Säuren in huminartige Körper übergeht.
- $C_{10}\ H_8$ Ein mit dem Terpentinöl isomerer Kohlenwasserstoff.
- $C_{10}\ O_{20}$ Kohlensäure.
- $H_8\ O_8$ Wasser.

Ein fortgesetztes Studium dieses Körpers verspricht Aufschluss über die Entstehung der Öle $n\ (C_5\ H_4)$ die so häufig in den Pflanzen erzeugt werden, zu geben.

Über die Pflanzen der Familie der *Ericineae.*

Die untersuchten Pflanzen dieser Familie enthalten alle eine Gerbsäure.

Arctostaphylos uva ursi . die Gallussäure $= C_{14}\ H_6\ O_{10}$ in deren einbasischem Bleisalze.

Calluna vulgaris . . . . . die Callutannsäure $= C_{14}\ H_6\ O_8$ in den Salzen bei 100° C. getrocknet.

Rhododendron ferrugineum die Rhodotannsäure $= C_{14}\ H_6\ O_7$ in den bei 100° C. getrockneten Salzen.

Ledum palustre . . . . . die Leditannsäure $= C_{14}\ H_6\ O_6$ in den bei 100° C. getrockneten Salzen.

Die *Erica herbacea* [1]) enthält eine ganz ähnliche Säure, die nach vorläufigen Versuchen nach der Formel $C_{14}\ H_8\ O_7$ zusammen-

---

[1]) Was über die *Erica herbacea* sich angeführt findet, ist das Ergebniss vorläufiger Versuche, die Herr Kuberth in dem hiesigem Laboratorium mit dieser Pflanze angestellt hat.

gesetzt ist, also isomer mit der Kaffeegerbsäure und der Gerbsäure von ***Portlandia grandiflora (China nova Xauxa)***, ich will sie Eritannsäure nennen. Alle diese Säuren werden durch Eisenoxydsalze grün gefärbt [1]), mit Ausnahme der Gallussäure. Mit Alkalien in Verbindung oxydiren sie sich rasch und geben dunkle Lösungen. Durch Schwefelsäure oder Salzsäure geben alle einen gelben oder rothen Farbstoff unter Verlust von Wasser oder dessen Elementen, die zu Wasser zusammentreten. Die Gallussäure gibt die Para-Ellagsäure, die Callutannsäure, das Calluxanthin, die Rhodotannsäure, das Rhodoxanthin, die Leditannsäure, das Ledixanthin, die Eritannsäure, das Erixanthin.

Die Callutannsäure, Rhodotannsäure und Leditannsäure, so wie die Eritannsäure geben mit Zinnchloridlösung gelbe Niederschläge, die basischen Bleisalze aller angeführten Säuren sind gelb, wie chromsaures Bleioxyd.

Mit Ausnahme der Gallussäure färben alle diese Säuren mit Zinnsalz gebeitzte Zeuge schön und dauernd gelb, ebenso mit Alaun gebeitzte Zeuge, wenn Zinnchlorid und Salzsäure zugesetzt wird.

So wie in den Rubiaceen eine Reihe von Gerbsäuren $C_{14}\ H_8\ O_n$ sich enthalten zeigt, haben wir in den Ericineen eine Reihe von Gerbsäuren $C_{14}\ H_6\ O_n$. Sie sind aber nicht in der Weise zusammengesetzt, dass ihr Kohlenstoff wie bei den Gerbsäuren der Rubiaceen sich in zweierlei Weise, in zwei Gruppen vertheilt darin befindet, sie verlieren nur Wasser bei der Behandlung mit Säuren oder dessen Elemente, während die Säuren der Rubiaceen dabei eine Spaltung erleiden.

Ausser den angeführten Säuren enthalten alle angeführten Pflanzen einen indifferenten Stoff, das Ericolin, welches mit Säuren in wässeriger Lösung erwärmt nebst andern Producten ein ätherisches Öl liefert. Die grösste Menge von diesem Stoffe ist in ***Ledum palustre*** enthalten, zunächst steht in dieser Beziehung ***Arctostaphylos uva ursi, Calluna vulgaris, Erica herbacea*** und ***Rhododendron ferrugineum*** enthalten davon äusserst wenig.

Fertig gebildetes ätherisches Öl ist in allen den angegebenen Pflanzen enthalten. ***Calluna vulgaris, Erica herbacea***

[1]) Das Öl der *Gaultheria procumbens* aus dieser Familie ist salicylsaures Methyloxyd. Die Salicylsäure $C_{14}\ H_6\ O_6$ gehört ebenfalls dieser Reihe an.

und *Arctostaphylos* enthalten davon nur Spuren, *Ledum palustre* am meisten, etwas weniger *Rhododendron ferrugineum.*

Fett in geringer Menge, Chlorophyll und eine bedeutende Menge Wachs ist in den Blättern aller dieser Pflanzen enthalten.

In *Calluna vulgaris* in *Erica herbacea* und *Ledum palustre* sind Stoffe enthalten, die in die Pectinreihe gehören, in *Rhododendron ferrugineum* und *Arctostaphylos* wurde nichts davon wahrgenommen.

Citronsäure ist in *Ledum palustre* nachgewiesen, aller Wahrscheinlichkeit nach ist diese Säure auch in den übrigen Pflanzen in sehr geringer Menge vorhanden.

Wir haben in der Familie der Rubiaceae eine Reihe von Körpern (Gerbsäuren) mit 14 Äquivalenten Kohlenstoff, fast durchgehends begleitet von Substanzen mit 12 Äquivalenten Kohlenstoff (Citronsäure und Chinovasäure) und weniger hervortretend eine dritte Reihe, deren Glieder (Alizarin, Chinin, Cinchonin) 20 Äquivalente Kohlenstoff enthalten.

In der Familie der Ericineae finden wir ebenfalls eine Reihe (Gerbsäuren) mit 14 Äquivalenten Kohlenstoff und eine zweite, deren Glieder 20 Äquivalente Kohlenstoff enthalten.

Die ätherischen Öle des *Ledum palustre* und *Rhododendron ferrugineum* enthalten C_{20} und das Ericinol, das aus dem Ericolin entsteht, enthält ebenfalls 20 Äquivalente Kohlenstoff. Das Arbutin des *Arctostaphylos uva ursi* ist die Zuckerverbindung des Arctuvin, welches ebenfalls 20 Äquivalente Kohlenstoff enthält. (Arctuvin = $C_{20}\ H_{10}\ O_7$). Denkt man sich 5 Äquivalente Sauerstoff im Arctuvin durch 5 Äquivalente Wasserstoff ersetzt, so haben wir $C_{20}\ H_{15}\ O_2$, die Zusammensetzung des Öles, welches Willigk aus dem *Ledum* mittelst Schwefelsäure darstellte.

Es wird mein Bemühen dahin gerichtet sein, mir das Material zur Untersuchung mehrerer Pflanzen dieser Familie zu verschaffen, um die Kenntnisse, die wir davon besitzen, so wie auch die Untersuchung der Familie der Rubiaceae zu vervollständigen.
